



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104437138 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201410652309. 9

(22) 申请日 2014. 11. 17

(71) 申请人 广州中国科学院先进技术研究所
地址 511458 广东省广州市南沙区海滨路
1121 号

(72) 发明人 涂凯 陈顺权 樊波 杨昌玉

(74) 专利代理机构 广州番禺容大专利代理事务
所(普通合伙) 44326
代理人 刘新年

(51) Int. Cl.

B01D 71/68(2006. 01)

B01D 67/00(2006. 01)

B01D 69/06(2006. 01)

B01D 69/04(2006. 01)

B01D 69/08(2006. 01)

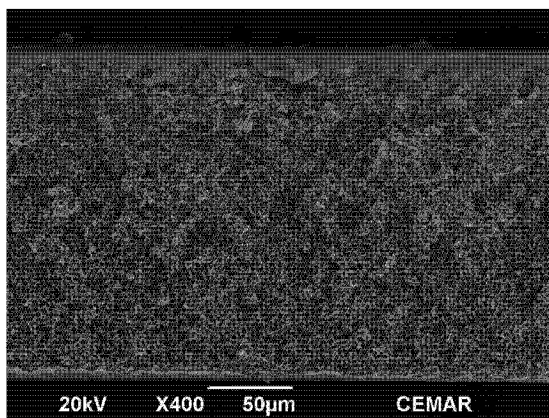
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种聚砜类分离膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚砜类分离膜及其制备方法。所述聚砜类分离膜的铸膜液由下述质量比的组分组成:制膜原材料、溶剂、非溶剂、改性添加剂的质量比为 10-20:50-85:5-25:0-15。所述聚砜类分离膜的制备方法包括以下步骤:铸膜液的制备,非溶剂致相分离法制模,凝固浴固化和漂洗干燥。所述聚砜类分离膜的制备过程中精确控制铸膜液、凝固浴和环境氛围的温度以及环境湿度和停留时间来实现膜孔呈海绵状梯度结构。所述聚砜类分离膜的制备方法工艺简单,便于工业化规模生产。



1. 一种聚砜类分离膜,其特征在于,其铸膜液由下述质量比的组分组成:制膜原材料、制膜溶剂、非溶剂、改性添加剂的质量比为 10-20:50-85:5-25:0-15。

2. 权利要求 1 所述的聚砜类分离膜,其特征在于,所述制膜原材料、制膜溶剂、非溶剂、改性添加剂的质量比为 10-20:50-70:10-20:5-12。

3. 权利要求 1 所述的聚砜类分离膜,其特征在于,所述制膜原材料为聚砜和聚醚砜中的一种或两者的混合物;所述制膜溶剂为氮甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的一种或者几种的混合物;所述改性添加剂为聚乙二醇、聚甲基吡咯烷酮、司班 80 或其他两亲性的嵌段聚合物;所述非溶剂为质量分数 0.5-3%的 LiCl 溶液、HCl 溶液、NaOH 溶液、H₂SO₄ 溶液、氨水或十二烷基磺酸钠水溶液,或者为司班 40、乙酸、丙酮、四氢呋喃、柠檬酸、乙醇、异丙醇、正丁醇、正辛醇或吐温 20 中一种或者两种按照质量比 1:1-1:3 的混合物。

4. 一种聚砜类分离膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将制膜原材料、制膜溶剂、非溶剂和改性添加剂混合,在 10-120℃条件下搅拌溶解,所述的制膜原材料与制膜溶剂、非溶剂、改性添加剂的质量比为 10-20:50-85:5-25:0-15;

2) 通过非溶剂致相分离法将上述混合溶液在 20%-100%的恒定空气湿度氛围里通过制膜设备挤出成膜;

3) 膜在空气中停留时间为 0-600s 或者停留距离为 0-50cm,然后进入凝固浴中固化成膜;

4) 固化的膜在漂洗前或者漂洗后通过后处理液进行处理,然后在室温条件下自然晾干。

5. 根据权利要求 4 所述的聚砜类分离膜的制备方法,其特征在于,所述的后处理溶液由 NaCl、HCl、NaOH、二甲基甲酰胺、甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、乙醇、醋酸钠、司班 40、KAl(SO₄)₂·12H₂O、乙酸、柠檬酸、NaClO、HClO、吐温 20、甘油和十二烷基磺酸钠中一种或者几种混合物的水溶液;所述的凝固浴为乙醇、制膜溶剂水溶液或 pH 为 4-10 的水溶液。

6. 根据权利要求 4 所述的聚砜类分离膜的制备方法,其特征在于,所述聚砜类分离膜为海绵状梯度孔结构聚砜类分离膜。

7. 根据权利要求 4 所述的聚砜类分离膜的制备方法,其特征在于,所述聚砜类分离膜可以是平板膜、管式膜或中空纤维膜,或是与中空纤维膜、管式膜、平板膜和球状膜不同的任何其它形状的膜。

8. 根据权利要求 7 所述的聚砜类分离膜的制备方法,其特征在于,所述聚砜类分离膜为球状。

9. 根据权利要求 4 所述的聚砜类分离膜的制备方法,其特征在于,所述聚砜类分离膜有支撑层或者无支撑层。

10. 根据权利要求 4 所述的聚砜类分离膜的制备方法,其特征在于,所述聚砜类分离膜的厚度为 50-5000 微米。

一种聚砜类分离膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及分离膜领域,尤其涉及一种聚砜类分离膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 膜分离技术以压力为驱动力,通过膜孔径尺寸和表面亲和性对混合液体进行选择分离,与传统的分离方法相比,膜分离具有选择性高、能耗低、分离效率高和便于实现自动化等优点。热致相分离法(热法)和非溶剂致相分离法(湿法)是两种常见的制备分离膜材料的方法,湿法纺丝工艺简单,过程灵活可控,能耗低,在工业上应用更广泛。湿法制备的分离膜结构往往是不均匀的大孔结构,这种不均一结构会导致膜机械强度低,渗透性能和截留性能难以同时提高。海绵状结构的分离膜结构均一,微纳网状孔结构支撑强度高,干燥过程中膜微孔坍塌程度小,干态通量大;膜机械强度相对较高,表面抗磨损,渗透性能和截留性能能够按照需要控制,能够满足复杂的处理介质和处理工艺;海绵状结构的聚砜结构具有更好的血液相容性。梯度孔海绵状结构是一种新型的单分离层膜孔结构,在膜截面上,膜分离皮层的分离孔径最小,随着离分离层距离的增加,孔径增大。在过滤过程中,渗透介质通过分离皮层后,流动阻力逐渐减小,分离速度快,膜通量高;孔径与膜孔相当的颗粒透过分离层后,在过滤介质冲刷下能够被带出,有效避免堵塞膜孔造成膜通量下降,具有一定的抗污染性。

[0003] 公开号为 103191655A 的中国专利申请公开了一种复合聚偏氟乙烯中空纤维膜的制备方法,在聚偏氟乙烯中空纤维膜表面涂覆马来酸酐交联聚乙二醇。由于聚乙二醇是亲水性的,交联后在水中固化制备出来的复合膜表层具有海绵状结构。公开号为 102131566A 的中国专利申请公开了通过紫外引发原位聚合法制备非对称结构的聚烯烃微孔滤膜。原位合成过程中制膜高分子材料在合成的过程中一次成型,形成海绵状结构。这两种方法膜制备过程简单,但是难以实现大规模生产。

[0004] 公开号为 101484234A 的中国专利申请和 103608092A 中国专利申请公开了一种梯度海绵状孔聚芳酰胺(聚砜、聚砜砜)超滤膜的制备方法,通过铸膜液中亲水性添加剂和非溶剂实现膜孔由大孔向海绵状孔结构转变,亲水性添加剂是膜结构转变的必须添加剂,是导致膜结构转变的关键因素,制备的膜截面中间区域仍然出现部分大孔结构。

[0005] 公开号为 101623605A 的中国专利申请公开了一种高通量高截留率海绵状聚偏氟乙烯膜的制备方法。它以无机纳米粒子填充聚偏氟乙烯铸膜液,通过控制预蒸发时间和凝固浴温度调节铸膜液固化过程中溶剂-非溶剂交换速度,制备出具有全海绵状结构的聚偏氟乙烯中空纤维膜。

[0006] 公开号为 101890307A 的中国专利申请公开了一种具有梯度密度的聚偏氟乙烯中空纤维膜及其制法。它通过亲水性聚合物和稀释剂丙二醇或乙二醇二乙酸酯通过热致相分离法制备出具有梯度孔结构的聚偏氟乙烯中空纤维膜,控制铸膜液在空气中的停留时间形成固化的温度梯度差,以形成目标梯度孔结构分离膜。

[0007] 公开号为 103816818A 的中国专利申请公开了一种超亲水梯度孔结构的中空纤维

膜及其制备方法。铸膜液中除了含有制膜高分子材料外,还额外添加了两亲性嵌段聚醚改性有机硅材料,通过调控两亲性嵌段共聚物中亲水嵌段和疏水嵌段的长短以及相对比例来控制膜孔的大小及密度分布,以水或者其他非溶剂调控铸膜液状态实现膜结构由打孔结构转变成均一海绵状结构,孔径分布沿径向方向逐渐变化。

[0008] 由上文可知,现有技术中湿法制膜的结构难以控制,制备的膜性能难以明显提高。因此,分离膜及其制备方法都有待进一步提高。

发明内容

[0009] 有鉴于此,有必要针对上述的问题,提供一种聚砜类分离膜及其制备方法。

[0010] 为了实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0011] 一种聚砜类分离膜,其铸膜液由下述质量比的组分组成:制膜原材料、制膜溶剂、非溶剂、改性添加剂的质量比为 10-25:50-85:5-25:0-15。

[0012] 优选的,制膜原材料、制膜溶剂、非溶剂、改性添加剂的质量比为 10-20:50-70:10-20:5-12。

[0013] 优选地,所述制膜原材料为聚砜和聚醚砜中的一种或两者的混合物。

[0014] 优选地,所述制膜溶剂为氮甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的一种或者几种的混合物。

[0015] 优选地,所述改性添加剂为聚乙二醇、聚甲基吡咯烷酮、司班 80 或其他两亲性的嵌段聚合物。

[0016] 优选地,所述非溶剂为质量分数 0.5-3% 的 LiCl 溶液、HCl 溶液、NaOH 溶液、H₂SO₄ 溶液、氨水或十二烷基磺酸钠水溶液,或者为司班 40、乙酸、丙酮、四氢呋喃、柠檬酸、乙醇、异丙醇、丁酸、正辛醇或吐温 20 中一种或者两种按照质量比 1:1-1:3 的混合物。

[0017] 一种聚砜类分离膜的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 1) 将制膜原材料、制膜溶剂、非溶剂和改性添加剂混合,在 10-120 °C 条件下搅拌溶解,所述的制膜原材料与制膜溶剂、非溶剂、改性添加剂的重量比为 10-20:50-85:5-25:0-15;

[0019] 2) 通过非溶剂致相分离法将上述混合溶液在 20% -100% 的恒定空气湿度氛围里通过制膜设备挤出成膜;优选的,在 25-50 °C 下 60% -85% 的恒定饱和湿度制备上述分离膜;

[0020] 3) 膜在空气中停留时间为 0-600s 或者停留距离为 0-50cm,然后进入凝固浴中固化成膜;优选地,膜在空气中停留时间为 0-100s 或者停留距离为 0-30cm;

[0021] 4) 固化的膜在漂洗前或者漂洗后通过后处理液进行处理,然后在室温条件下自然晾干。

[0022] 优选地,所述聚砜类分离膜为海绵状梯度孔结构聚砜类分离膜。

[0023] 优选地,所述的后处理液为 NaCl、HCl、NaOH、二甲基甲酰胺、甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、乙醇、醋酸钠、司班 40、KAl(SO₄)₂ · 12H₂O、乙酸、柠檬酸、NaClO、HClO、吐温 20、甘油和十二烷基磺酸钠中一种或者几种混合物的水溶液。

[0024] 优选地,所述的凝固浴为乙醇、制膜溶剂水溶液或 pH 为 4-10 的水溶液。所述 pH 为 4-10 的水溶液包括任何溶解于水中 pH 为 4-10 的化学物质的水溶液,如碳酸氢钠水溶液。

[0025] 优选地,所述聚砜类分离膜可以是平板膜、管式膜或中空纤维膜,或是与中空纤维膜、管式膜、平板膜和球状膜不同的任何其它形状的膜。

[0026] 更优选地,所述聚砜类分离膜为球状。

[0027] 优选地,所述聚砜类分离膜有支撑层或者无支撑层。

[0028] 优选地,所述聚砜类分离膜的厚度为 50-5000 微米。更优选的,所述聚砜类分离膜的厚度为 100-500 微米。

[0029] 所述的海绵状结构分离膜截面为非对称的连续网状微纳孔结构,所述的梯度孔为沿着膜的一侧到另一侧网状微纳孔直径逐渐增大或减小的孔状结构。所述的分离膜制膜液中加入一定量的非溶剂。通过酸性的非溶剂和改性添加剂调控铸膜液中溶剂对聚合物的溶解状态或者铸膜液与凝固浴的 pH 差异,可以精确的控制铸膜液相分离速度和相分离过程,避免膜截面形成指状孔和大孔结构缺陷,实现膜孔结构由非溶剂致相分离法典型的不连续指状孔结构转变成连续的海绵网状微纳孔,海绵网状微纳孔孔径大小在截面沿径向均匀梯度分布。且由于膜孔结构由非均一相转变成均一相结构,有效减少膜表面的缺陷,提高力学强度和耐磨损性,延长使用寿命。由于膜孔直径由截留层逐渐增大,直径与膜截留孔径相当的颗粒在使用过程中透过截留层后在水流的冲刷下可以顺利地透过膜层进入到渗透液中,有效降低膜孔堵塞程度,提高膜处理效率。

[0030] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0031] (1) 所述聚砜类分离膜通过调控铸膜液中非溶剂的含量和种类制备出具有海绵状梯度孔结构的分离膜。所述的分离膜铸膜液中非溶剂含量在不同的聚合物中不一样,不同溶剂非溶剂添加量不一样,不同牌号的同种聚合物也不一样。精确地通过铸膜液溶解指数(粘度,浊度或者 pH)对不同牌号原材料的膜配方进行微调,精确控制制膜参数,确保不同批次生产的膜具有稳定均一的结构和性质,能够方便实现膜品质的严格控制,对生产具有重要意义。

[0032] (2) 所述聚砜类分离膜的制备方法由非溶剂和纺丝工艺控制铸膜液相分离过程制备具有海绵状梯度孔结构聚砜类分离膜。所述聚砜类分离膜的制备过程中通过精确控制铸膜液、凝固浴和环境氛围的温度以及环境湿度和停留时间来实现膜孔呈海绵状梯度结构。该制备方法工艺简单,便于工业化规模生产。其为湿法制膜结构调控和定向转变提供了另一种备选、廉价和容易实现的方式,解决现有技术中所述的湿法制膜结构难以控制、制备的膜性能难以明显提高的问题。

附图说明

[0033] 图 1 为本发明实施例 1 制备的聚醚砜类平板膜的扫描电镜图。

具体实施方式

[0034] 本发明所述聚砜类分离膜的配方及其制备方法也用于平板膜、管式膜、中空纤维膜和具有不同几何构造的任何其他形状的膜,包括有支撑层和无支撑层膜。因为它可以在不违背本发明的精神和范围的情况下进行许多可能的具体实施方式,应该理解的是,本文列举的所有情况都是用作举例说明而非限制本发明范围的。本发明中使用的试剂,除有特殊说明外,都是市售分析纯试剂,截面结构通过扫描电镜(JSM-6390,日本电子公司)测

试,试验用平板刮膜机、水通量 / 截留率测试装置实验室自制 ;料液粘度通过旋转粘度计 (NDJ-8S,上海平轩科学仪器有限公司) 测试 ;截留率测试用牛血清蛋白为截留物质,通过 UV-1800 型紫外可见分光光度计 (上海美谱达仪器有限公司) 定量分析。

[0035] 实施例 1

[0036] 将聚醚砜、二甲基甲酰胺、乙酸和甘油的混合物 (乙酸和甘油的质量比为 1:1) 和 PVPK30 按质量比 15:60:12:13 混合,在 85℃油浴中搅拌 24 小时制备成澄清透明溶液,降低搅拌速度继续搅拌 2 小时脱泡。控制刮膜氛围的湿度稳定在 55%,设置平板刮膜机刮刀的间隙为 0.2 微米,将配制好的铸膜液平铺于玻璃基底一侧,启动平板刮膜机,刮刀以 100mm/s 的速度运行,待刮刀停止运行后在空气中停留 25s,然后转移到 0.1mol/L 的碳酸氢钠水溶液凝固浴中,制备聚醚砜平板膜,在纯水中漂洗 48 小时,漂洗过程中每 2-5 小时换一次水,然后在 NaOH、柠檬酸和甘油的混合溶液中浸泡 4h 进行后处理,制备好的聚醚砜膜在室温下放置 24 小时阴干。

[0037] 实施例 2

[0038] 将聚砜、二甲基乙酰胺、PEG6000 按质量比 18:68:15 混合,在 60℃油浴中搅拌 24 小时制备成澄清透明溶液,降低搅拌速度继续搅拌 2 小时脱泡,然后逐滴加入盐酸直到铸膜液 pH 在 4-5 之间,此时铸膜液中聚砜、二甲基乙酰胺、PEG6000、盐酸的质量比为 17:66:14:3。控制刮膜氛围的湿度稳定在 100%,设置平板挂膜机刮刀的间隙为 0.5 微米,将配制好的铸膜液平铺于玻璃基底一侧,启动平板刮膜机,刮刀以 100mm/s 的速度运行,待刮刀停止运行后在空气中停留 1min,然后转移到 0.1mol/L 的碳酸氢钠水溶液凝固浴中,制备聚醚砜平板膜,在纯水中漂洗 48 小时,漂洗过程中每 2-5 小时换一次水,然后在十二烷基磺酸钠、柠檬酸和甘油的混合溶液中浸泡 4h 进行后处理,制备好的聚醚砜膜在室温下放置 24 小时阴干。

[0039] 实施例 3

[0040] 将聚醚砜、甲基吡咯烷酮、丁酸按质量比 20:75:5 混合,在 30℃油浴中搅拌 24 小时制备成澄清透明溶液,降低搅拌速度继续搅拌 2 小时脱泡,然后向铸膜液中逐滴加入异丙醇,并实时监测铸膜液的粘度变化,直到铸膜液的粘度达到极小值停止加入,此时铸膜液中聚醚砜、甲基吡咯烷酮、丁酸和异丙醇的质量比为 17:66:5:12。控制刮膜氛围的湿度稳定在 55%,设置平板刮膜机刮刀的间隙为 0.2 微米,将配制好的铸膜液平铺于玻璃基底一侧,启动平板刮膜机,刮刀以 100mm/s 的速度运行,待刮刀停止运行后立即转移到 0.1mol/L 的碳酸氢钠水溶液凝固浴中,制备聚醚砜平板膜,在纯水中漂洗 48 小时,漂洗过程中每 2-5 小时换一次水,然后在司班 40、柠檬酸和甘油的混合溶液中浸泡 4h 进行后处理,制备好的聚醚砜膜在室温下放置 24 小时阴干。

[0041] 实施例 4

[0042] 将聚砜、二甲基乙酰胺、PEG6000 按质量比 17:68:15 混合,在室温条件下搅拌 24 小时制备成澄清透明溶液,降低搅拌速度继续搅拌 2 小时脱泡,然后逐滴加入丁酸直到铸膜液 pH 在 4-5 之间,此时铸膜液中聚砜、二甲基乙酰胺、PEG6000、丁酸的质量比为 17:66:14:3。选用 $\phi 39 \times \phi 1.6 \times \phi 0.8$ 的中空纤维膜喷丝头,在中空纤维纺丝机上制备中空纤维膜,纺丝内部液为 0.1mol/L 的碳酸氢钠水溶液,凝固浴为水,内部液和凝固浴均为常温,喷丝头离水面 30cm,控制刮膜氛围的湿度稳定在 85%,启动纺丝机,出丝速度为 80cm/min,

制备聚砜中空纤维膜在纯水中漂洗 48 小时,漂洗过程中每 2-5 小时换一次水,然后在盐酸/次氯酸和甘油的混合溶液中浸泡 4h 进行后处理,制备好的聚醚砜膜在室温下放置 24 小时阴干。

[0043] 实施例 5

[0044] 将聚醚砜、二甲基甲酰胺和 PEG6000 按 17:70:13 的质量比混合,在 85℃油浴中搅拌 24 小时制备成澄清透明溶液,降低搅拌速度继续搅拌 2 小时脱泡。控制刮膜氛围的湿度稳定在 55%,设置平板挂膜机刮刀的间隙为 0.2 微米,将配制好的铸膜液平铺于玻璃基底一侧,启动平板挂膜机,刮刀以 100mm/s 的速度运行,待刮刀停止运行后在空气中停留 1.5min,然后转移到 0.1mol/L 的碳酸氢钠水溶液凝固浴中,制备聚醚砜平板膜,在纯水中漂洗 48 小时,漂洗过程中每 2-5 小时换一次水,然后在 NaOH、柠檬酸和甘油的混合溶液中浸泡 4h 进行后处理,制备好的聚醚砜膜在室温下放置 24 小时阴干。

[0045] 上述各个实施实例所得到的聚醚砜膜经液氮脆断后喷金,通过 SEM 观察其截面结构,通过自制的渗透通量测试仪测试纯水通量,以 1000ppm 的 BSA 磷酸缓冲溶液为渗透液测试截留率。图 1 为实施例 1 中聚砜类平板膜的截面扫描电镜图 (SEM)。本发明聚砜类分离膜通过调控铸膜液中非溶剂的含量和种类或者铸膜液与凝固浴之间的 pH 梯度制备出具有全海绵状梯度孔结构的分离膜,该制备方法工艺简单,容易控制膜的结构。所得平板膜截面孔径由一表面向对面逐渐变小,呈梯度分布,致密面表面孔径最小孔径约为 0.1 μm ,疏松面表面孔径约为 2.5 μm ,表面孔径比为 25:1 左右,纯水通量可达 3000L/m²·h·atm 左右。

[0046] 表 1 各实施实例所得聚砜类分离膜的性能测试结果

[0047]

实施实例	表面孔径比	纯水通量 L/m ² ·h·atm	BSA 截留率 (%)	拉伸强度 (MPa)
1	26	2821	98	6.9
2	23	3230	90	7.3
3	28	983	99	6.2
4	21	2782	85	6.5
5	10	1995	80	5.1

[0048] 以上所述实施实例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

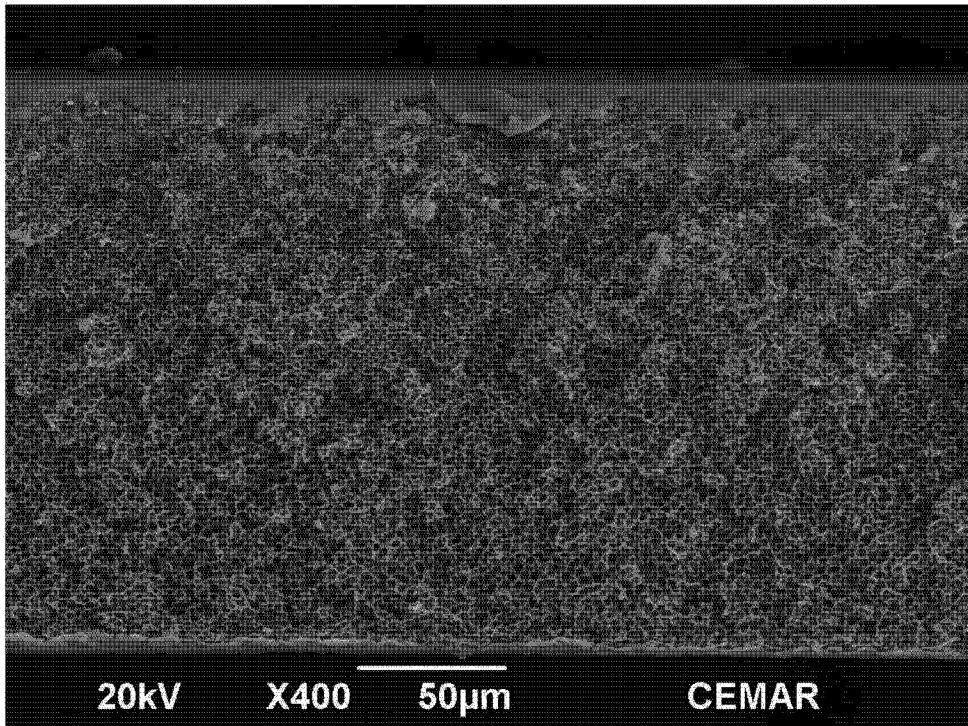


图 1